

Phenylcarbazole compounds and organic electroluminescence devices using the same

Patent number: JP2006028176

Publication date: 2006-02-02

Inventor:

Applicant:

Classification:


- international: *C07D209/88; C07D401/14; C07D403/14; C09K11/06; H01L51/50; C07D209/00; C07D401/00; C07D403/00; C09K11/06; H01L51/50;*

- european:

Application number: JP20050198787 20050707

Priority number(s): KR20040054700 20040714

Also published as:

 US2006020136 (A1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP2006028176

Abstract of correspondent: **US2006020136**

A phenylcarbazole compound of formula (1) below is provided,

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(51) Int. Cl.

F I

テーマコード(参考)

C 0 7 D 209/88 (2006.01)

C 0 7 D 209/88 C S P

3 K 0 0 7

C 0 7 D 401/14 (2006.01)

C 0 7 D 401/14

4 C 0 6 3

C 0 7 D 403/14 (2006.01)

C 0 7 D 403/14

4 C 2 0 4

C 0 9 K 11/06 (2006.01)

C 0 9 K 11/06 6 4 5

H 0 1 L 51/50 (2006.01)

H 0 5 B 33/14 B

審査請求 有 請求項の数12 O L (全23頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-198787(P2005-198787)

(22) 出願日 平成17年7月7日(2005.7.7)

(31) 優先権主張番号 10-2004-0054700

(32) 優先日 平成16年7月14日(2004.7.14)

(33) 優先権主張国 韓国(KR)

(71) 出願人 590002817

三星エスディアイ株式会社

大韓民国京畿道水原市靈通区▲しん▼洞 5
7 5 番地

(74) 代理人 100095957

弁理士 亀谷 美明

(74) 代理人 100096389

弁理士 金本 哲男

(72) 発明者 ファン ソクファン

大韓民国京畿道水原市靈通区シン洞 5 7 5
番地 三星エスディアイ株式会社内

(72) 発明者 李 錫宗

大韓民国京畿道水原市靈通区シン洞 5 7 5
番地 三星エスディアイ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フェニルカルバゾール化合物、及びそれを利用した有機電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】 高いガラス転移点を有し、結晶化を防止することができるフェニルカルバゾール化合物、及びそれを利用した有機電界発光素子を提供する。

【解決手段】 本発明によると、2つのフェニルカルバゾール基を有する化合物と、それを用いた有機電界発光素子が提供される。上記の化合物は、高いガラス転移点を有するため、化合物の結晶化を防止することができ、赤色、緑色、青色、白色などのあらゆるカラーの蛍光および燐光ドーパントに適したホスト物質及び電荷輸送物質として利用することができる。また、上記化合物を有機電界発光素子に使用することで、低電圧駆動が可能な、高効率、高輝度、長寿命の有機電界発光素子を提供することができる。

【選択図】 図1

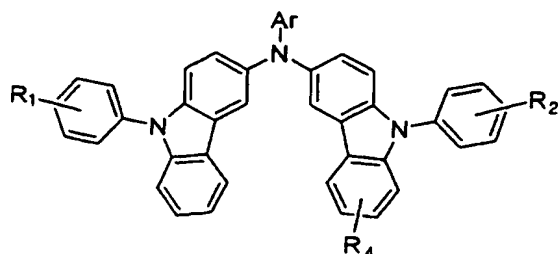
カソード
EIL
ETL
HBL
EML
HTL
HIL
アノード
基板

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記化学式 1 で表されるフェニルカルバゾール系化合物。

【化 1】



(化学式1)

10

前記化学式 1 で、

R₁ 及び R₂ は、水素原子、または互いに独立に一置換または多置換された官能基であって、炭素数 1 ～ 30 の置換または非置換のアルキル基、炭素数 6 ～ 30 の置換または非置換のアリール基、炭素数 4 ～ 30 の置換または非置換の複素環基、炭素数 6 ～ 30 の置換または非置換の縮合多環基を表し、

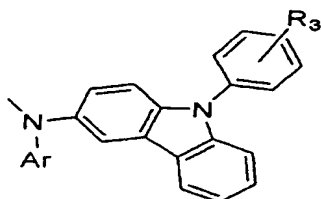
R₁ 及び R₂ はそれぞれ隣接した置換基と結合して、飽和または不飽和の環状の置換基を形成でき、

20

A r は、炭素数 6 ～ 30 の置換または非置換のアリール基または炭素数 6 ～ 30 のヘテロアリール基を表し、

R₄ は、水素または下記の化学式 2 で表示される基であり、

【化 2】



(化学式2)

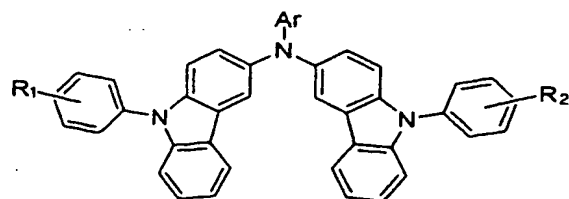
30

前記化学式 2 で、R₃ は、水素原子、または一置換または多置換された官能基であって、水素原子、炭素数 1 ～ 30 の置換または非置換のアルキル基、炭素数 6 ～ 30 の置換または非置換のアリール基、炭素数 4 ～ 30 の置換または非置換の複素環基、炭素数 6 ～ 30 の置換または非置換の縮合多環基を表しており、A r は、前記の通りである。

【請求項 2】

下記の化学式 3 または化学式 4 で表される化合物であることを特徴とする、請求項 1 に記載のフェニルカルバゾール系化合物。

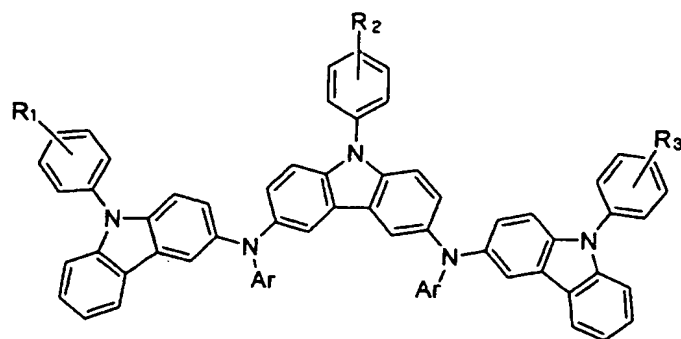
【化 3】



(化学式3)

40

【化 4】



(化学式4)

10

前記化学式 3 または化学式 4 で、

R₁、R₂ 及び R₃ は、水素原子、または互いに独立な一置換または多置換された官能基であって、炭素数 1 ～ 30 の置換または非置換のアルキル基、炭素数 6 ～ 30 の置換または非置換のアリール基、炭素数 4 ～ 30 の置換または非置換の複素環基、炭素数 6 ～ 30 の置換または非置換の縮合多環基を表しており、

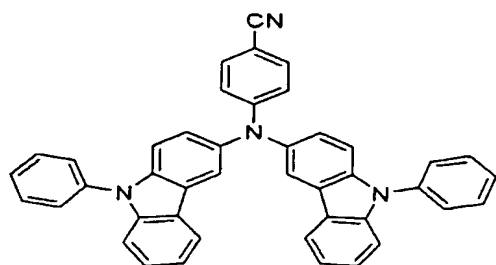
R₁、R₂ 及び R₃ はそれぞれ隣接した置換基と結合して、飽和または不飽和の環状の置換基を形成でき、

Ar は、炭素数 6 ～ 30 の置換または非置換のアリール基、または炭素数 6 ～ 30 のヘテロアリール基を表す。

【請求項 3】

下記化学式 5 で表される化合物であることを特徴とする、請求項 1 に記載のフェニルカルバゾール系化合物。

【化 5】



(化学式5)

30

【請求項 4】

前記 R₁、R₂ 及び R₃ は、互いに独立な炭素数 1 ～ 30 の置換または非置換のアリール基であって、フェニル基、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基で置換されたフェニル基、炭素数 1 ～ 5 のアルコキシ基で置換されたフェニル基、シアノフェニル基、フェノキシフェニル基、ハロフェニル基、ナフチル基、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基で置換されたナフチル基、炭素数 1 ～ 5 のアルコキシ基で置換されたナフチル基、シアノナフチル基、ハロナフチル基、フルオレニル基、カルバゾリル基、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基で置換されたカルバゾリル基、ビフェニル基、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基で置換されたビフェニル基、炭素数 1 ～ 5 のアルコキシ基で置換されたビフェニル基、チオフェニル基、インドリル基及びピリジル基からなる群より選択されることを特徴とする、請求項 1 に記載のフェニルカルバゾール系化合物。

【請求項 5】

50

前記 A_r は、炭素数 1～30 のフェニル基、炭素数 1～5 のアルキル基で置換されたフェニル基、炭素数 1～5 のアルコキシ基で置換されたフェニル基、シアノフェニル基、フェノキシフェニル基、ハロフェニル基、ナフチル基、炭素数 1～5 のアルキル基で置換されたナフチル基、炭素数 1～5 のアルコキシ基で置換されたナフチル基、シアノナフチル基、ハロナフチル基、フルオレニル基、カルバゾリル基、炭素数 1～5 のアルキル基で置換されたカルバゾリル基、ビフェニル基、炭素数 1～5 のアルキル基で置換されたビフェニル基、炭素数 1～5 のアルコキシ基で置換されたビフェニル基、チオフェニル基、インドリル基及びピリジル基からなる群より選択されることを特徴とする、請求項 1 に記載のフェニルカルバゾール系化合物。

【請求項 6】

10

前記 A_r は、フルオレニル基、カルバゾリル基、フェニル基、ナフチル基及びフェナントレニル基からなる群より選択されることを特徴とする、請求項 1 に記載のフェニルカルバゾール系化合物。

【請求項 7】

一対の電極及び有機膜を含む有機電界発光素子において、前記有機膜は、請求項 1～請求項 6 のうちのいずれか 1 項に記載のフェニルカルバゾール系化合物を含むことを特徴とする、有機電界発光素子。

【請求項 8】

前記有機膜は、発光層であることを特徴とする、請求項 7 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 9】

20

前記有機膜は、ホール注入層、ホール輸送層、電子注入層、電子輸送層及びホール阻止層からなる群より選択された一つ以上の層を更に含むことを特徴とする、請求項 7 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 10】

前記有機膜は、ホール注入層またはホール輸送層であることを特徴とする、請求項 7 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 11】

前記発光層は、青色、緑色及び赤色発光のドーパントを更に含むことを特徴とする、請求項 8 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 12】

30

前記請求項 11 に記載の青色、緑色及び赤色発光のドーパントは、フェニルカルバゾール系の化合物 100 質量部を基準にして 0.1 質量部～10 質量部含まれることを特徴とする、請求項 11 に記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フェニルカルバゾール化合物、及びそれを利用した有機電界発光素子に係り、より詳細には、有機電界発光素子 (organic Electroluminescence device, 以下有機 EL 素子と略記) の発光層 (Emitting Layer: EML) 及び/またはホール輸送層 (Hole Transporting Layer: HTL) として使用できる分子内に 2 つ以上のフェニルカルバゾール誘導体を含む新規発光化合物、及びそれを利用した有機 EL 素子に関する。

40

【背景技術】

【0002】

EL 素子は、自発光型表示素子であって、視野角が広く、コントラストに優れており、且つ応答時間が速いという長所を有する。EL 素子は、EML 形成用の材料によって無機 EL 素子と有機 EL 素子とに区分される。ここで、有機 EL 素子は、無機 EL 素子に比べて輝度、駆動電圧及び応答速度の特性に優れており、多色化が可能であるという長所を有する。

【0003】

50

一般的な有機EL素子は、基板上部にアノードが形成されており、そのアノードの上部にHTL、EML、電子輸送層 (Electron Transporting Layer: ETL) 及びカソードが順次形成されている構造である。ここで、HTL、EML及びETLは、有機化合物からなる有機薄膜である。

【0004】

有機EL素子の駆動原理は、以下の通りである。上記アノードとカソードとの間に電圧を印加すると、アノードから注入されたホールは、HTLを経てEMLに移動する。一方、電子は、カソードからETLを経てEMLに注入され、EML領域でキャリアが再結合してエキシトンを生ずる。そのエキシトンが、励起状態から基底状態に戻り、それによって、EMLの蛍光性分子が発光することで画像が形成される。その時、励起状態が一重項励起状態であって、一重項励起状態から基底状態に戻りつつ発光するものを‘蛍光’といい、三重項励起状態を通じて基底状態に戻りつつ発光するものを‘燐光’という。蛍光の場合、一重項励起状態の生成確率が25% (三重項状態では75%) であり、発光効率の限界があるのに対し、燐光を使用すれば、三重項励起状態の生成確率75%並びに一重項励起状態の生成確率25%まで利用できるため、理論的には、内部量子効率100%まで可能である。非特許文献1を参照すれば、スピン-軌道相互作用が大きいIr、Ptのような重い元素を中心に有する燐光色素であるIr(ppp)、とPtOEPとをドープメントとして使用して、三重項状態 (燐光) でも効果的に光を出させることで、緑色と赤色の効率に優れた有機EL素子を開発した。その時、ホストとしてCBP (4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl) を使用した。

10

20

【0005】

【非特許文献1】Nature 750 (2000, vol. 75)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、上記非特許文献1の有機EL素子の寿命が150時間以下と短いため、商業的な使用の側面で見れば、不十分であるという問題点があった。その原因は、CBPのガラス転移点が110℃以下と低く、結晶化しやすいためであった。

【0007】

そこで、本発明は、このような問題に鑑みてなされたもので、その目的は、ガラス転移点が高く、結晶化を防止できるフェニルカルバゾール化合物、およびこれを使用した長寿命の有機電界発光素子を提供することにある。

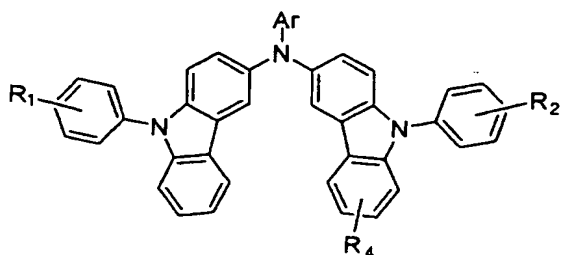
30

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題を解決するために、本発明のある観点によれば、下記化学式1で表示されるフェニルカルバゾール系化合物が提供される。

【化1】



(化学式1)

40

上記化学式1で、

R₁ 及び R₂ は、水素原子、または互いに独立な一置換または多置換された官能基であって、炭素数1～30の置換または非置換のアルキル基、炭素数6～30の置換または非置換のアリール基、炭素数4～30の置換または非置換の複素環基、炭素数6～30の置

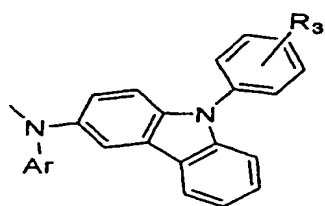
50

換または非置換の縮合多環基を表し、 R_1 及び R_2 はそれぞれ隣接した置換基と結合して、飽和または不飽和の環状の置換基を形成でき、

Ar は、炭素数 6 ～ 30 の置換または非置換のアリール基または炭素数 6 ～ 30 のヘテロアリール基を表し、

R_3 は、水素または下記の化学式 2 で表示される基であり、

【化 2】



(化学式 2)

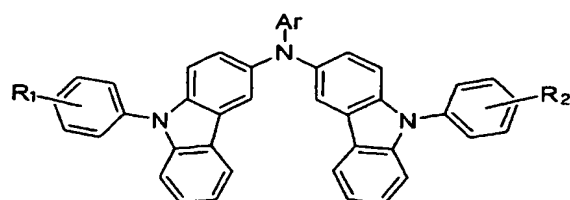
10

前記化学式 2 で、 R_3 は、水素原子、または一置換または多置換された官能基であって、炭素数 1 ～ 30 の置換または非置換のアルキル基、炭素数 6 ～ 30 の置換または非置換のアリール基、炭素数 4 ～ 30 の置換または非置換の複素環基、炭素数 6 ～ 30 の置換または非置換の縮合多環基を表しており、 Ar は、上記の通りである。

【0009】

ここで、本発明のフェニルカルバゾール化合物は、下記の化学式 3 または化学式 4 で表 20
示される化合物であってもよい。

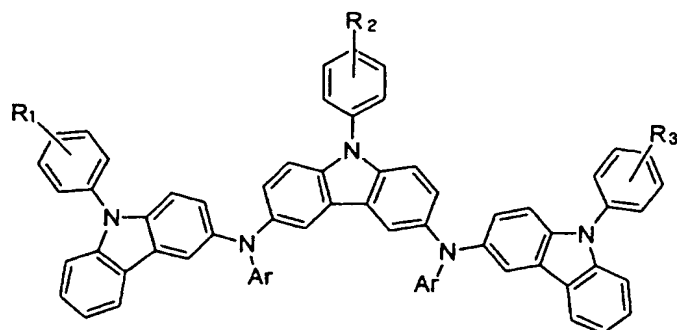
【化 3】



(化学式 3)

30

【化 4】



(化学式 4)

40

上記化学式 3 または化学式 4 で、

R_1 、 R_2 及び R_3 は、水素原子、または互いに独立に一置換または多置換された官能基であって、炭素数 1 ～ 30 の置換または非置換のアルキル基、炭素数 6 ～ 30 の置換または非置換のアリール基、炭素数 4 ～ 30 の置換または非置換の複素環基、炭素数 6 ～ 30 の置換または非置換の縮合多環基を表しており、 R_1 、 R_2 及び R_3 はそれぞれ隣接した置換基と結合して、飽和または不飽和の環状の置換基を形成でき、

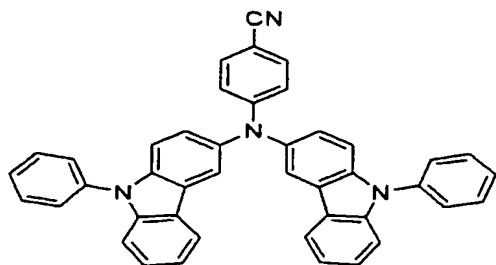
50

A_rは、炭素数6～30の置換または非置換のアリール基、または炭素数6～30のヘテロアリール基を表す。

【0010】

また、本発明のフェニルカルバゾール化合物は、下記化学式5で表される化合物であってもよい。

【化5】



(化学式5)

10

【0011】

また、上記化学式1および化学式2において、R₁、R₂及びR₃は、互いに独立な炭素数1～30の置換または非置換のアリール基であって、フェニル基、炭素数1～5のアルキル基で置換されたフェニル基、炭素数1～5のアルコキシ基で置換されたフェニル基、シアノフェニル基、フェノキシフェニル基、ハロフェニル基、ナフチル基、炭素数1～5のアルキル基で置換されたナフチル基、炭素数1～5のアルコキシ基で置換されたナフチル基、シアノナフチル基、ハロナフチル基、フルオレニル基、カルバゾリル基、炭素数1～5のアルキル基で置換されたカルバゾリル基、ビフェニル基、炭素数1～5のアルキル基で置換されたビフェニル基、炭素数1～5のアルコキシ基で置換されたビフェニル基、チオフェニル基、インドリル基及びピリジル基からなる群より選択されるものであってもよい。

20

【0012】

また、上記化学式1および化学式2において、A_rは、炭素数1～30のフェニル基、炭素数1～5のアルキル基で置換されたフェニル基、炭素数1～5のアルコキシ基で置換されたフェニル基、シアノフェニル基、フェノキシフェニル基、ハロフェニル基、ナフチル基、炭素数1～5のアルキル基で置換されたナフチル基、炭素数1～5のアルコキシ基で置換されたナフチル基、シアノナフチル基、ハロナフチル基、フルオレニル基、カルバゾリル基、炭素数1～5のアルキル基で置換されたカルバゾリル基、ビフェニル基、炭素数1～5のアルキル基で置換されたビフェニル基、炭素数1～5のアルコキシ基で置換されたビフェニル基、チオフェニル基、インドリル基及びピリジル基からなる群より選択されるものであってもよい。

30

【0013】

また、上記のA_rは、フルオレニル基、カルバゾリル基、フェニル基、ナフチル基及びフェナントレニル基からなる群より選択されるものであってもよい。

40

【0014】

上記課題を解決するために、本発明の別の観点によれば、一对の電極及び有機膜を含む有機電界発光素子において、当該有機膜が、上記に記載されたすべてのフェニルカルバゾール系化合物のうちいずれか1つであるものが提供される。

【0015】

上記の有機膜は、EMLであってもよく、ホール注入層(Hole Injection Layer: HIL)、HTL、電荷注入層(Electron Injection Layer: EIL)、ETL及びホール阻止層(Hole Blocking Layer: HBL)の中から選択された一つ以上を更に含む得る。

50

【 0 0 1 6 】

上記の有機膜は、H I LまたはH T Lでありうる。

【 0 0 1 7 】

また、上記のE M Lに青色、緑色及び赤色発光のドーパントを更に含み得る。

【 0 0 1 8 】

また、上記E M Lで青色、緑色及び赤色発光のドーパントは、フェニルカルバゾール系化合物100質量部を基準にして0.1質量部～10質量部含まれることも可能である。

【 0 0 1 9 】

上記のような手段を用いることで、電気的安定性、高い電荷輸送能力、高いガラス転移点を有し、結晶化を防止できる材料を開発でき、赤色、緑色、青色、白色などのあらゆる色の蛍光及び燐光ドーパントに適したホスト物質が提供できる。

【 0 0 2 0 】

また、上記の化合物を利用して、低電圧駆動が可能な、高効率、高輝度、長寿命の有機E L素子を製造することができる。

【発明の効果】

【 0 0 2 1 】

本発明によれば、2つ以上のフェニルカルバゾール誘導体を側鎖に有する、高いガラス転移点を持ち、結晶化を防止できる有機発光化合物、及びそれを利用して製造される長寿命の有機E L素子を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

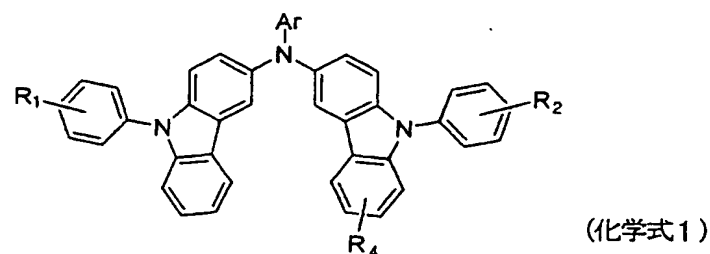
【 0 0 2 2 】

以下に添付図面を参照しながら、本発明の好適な実施の形態について詳細に説明する。なお、本明細書及び図面において、実質的に同一の機能構成を有する構成要素については、同一の符号を付することにより重複説明を省略する。

【 0 0 2 3 】

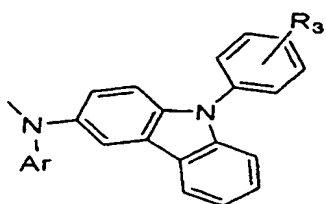
有機E L素子において、E M Lのホスト物質として使用されるカルバゾール系誘導体は、三重励起状態をとることができる。本発明は、下記化学式1で表示されるフェニルカルバゾール系化合物を提供する。

【化 6】



上記化学式1で、R₁及びR₂は、互いに独立に一置換または多置換された官能基であって、水素原子、炭素数1～30の置換または非置換のアルキル基、炭素数6～30の置換または非置換のアリール基、炭素数4～30の置換または非置換の複素環基、炭素数6～30の置換または非置換の縮合多環基を表し、R₁及びR₂はそれぞれ隣接した置換基と結合して、飽和または不飽和の環状の置換基を形成でき、Arは、炭素数6～30の置換または非置換のアリール基、または炭素数6～30のヘテロアリール基を表し、R₄は、水素または下記の化学式2で表示され、

【化 7】



(化学式2)

上記化学式2で、 R_3 は、一置換または多置換された官能基であって、水素原子、炭素数1～30の置換または非置換のアルキル基、炭素数6～30の置換または非置換のアリール基、炭素数4～30の置換または非置換の複素環基、炭素数6～30の置換または非置換の縮合多環基を表し、 A_r は、上記の通りである。

【0024】

ここで、上記の A_r は、置換または非置換のアリール基であって、フェニル基、エチルフェニル基、エチルビフェニル基、*o*-, *m*-及び*p*-フルオロフェニル基、ジクロロフェニル基、ジシアノフェニル基、トリフルオロメトキシフェニル基、*o*-, *m*-, 及び*p*-トリル基、*o*-, *m*-及び*p*-クメニル基、メシチル基、フェノキシフェニル基、(α , α -ジメチルベンゼン)フェニル基、(N,N' -ジメチル)アミノフェニル基、(N , N' -ジフェニル)アミノフェニル基、ペンタレニル基、インデニル基、ナフチル基、メチルナフチル基、アントラセニル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、アセナフチルレニル基、フェナレニル基、フルオレニル基、アントラキノイル基、メチルアントリル基、フェナントリル基、トリフェニレン基、ビレニル基、クリセニル基、エチルクリセニル基、ピセニル基、ペリレニル基、クロロペリレニル基、ペンタフェニル基、ペンタセニル基、テトラフェニレニル基、ヘキサフェニル基、ヘキサセニル基、ルビセニル基、コロネリル基、トリナフチルレニル基、ヘプタフェニル基、ヘプタセニル基、フェナントレニル基、オバレニル基、カルバゾリル基などが挙げられる。好ましくは、フェニル基、低級アルキルフェニル基、低級アルコキシフェニル基、シアノフェニル基、フェノキシフェニル基、ハロフェニル基、ナフチル基、低級アルキルナフチル基、低級アルコキシナフチル基、シアノナフチル基、ハロナフチル基、フルオレニル基、カルバゾリル基、低級アルキルカルバゾリル基、ビフェニル基、低級アルキルビフェニル基、低級アルコキシビフェニル基、チオフェニル基、インドリル基またはピリジル基である。上記の低級アルキル、低級アルコキシは、炭素数が1～5である。更に好ましくは、環が1個～3個からなるフルオレニル基、カルバゾリル基、フェニル基、ナフチル基及びフェナントレニル基中で選択されるアリール基、またはそれらの芳香族環に1～3個の低級アルキル(炭素数1～3)または低級アルコキシ(炭素数1～3)、炭素数1～3のシアノ、フェノキシ、フェニルまたはハロゲンが導入された、最も好ましくは、1つが置換されたアリール基などが挙げられる。

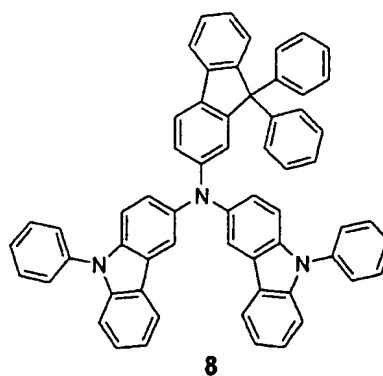
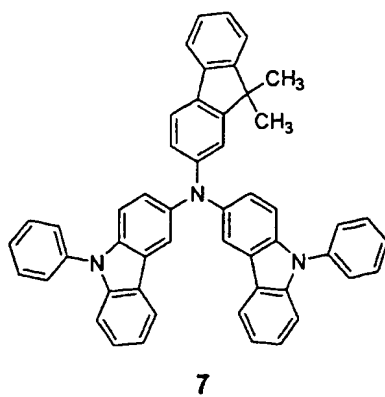
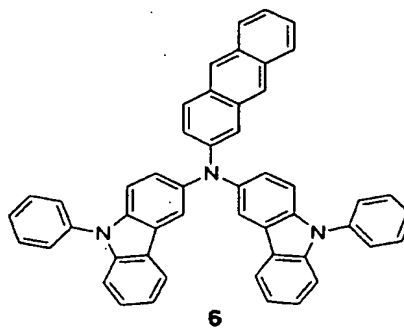
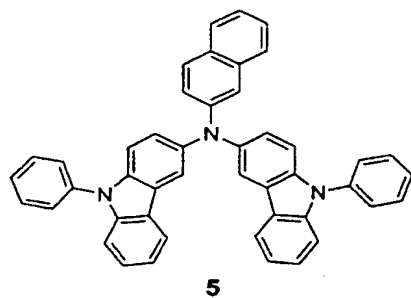
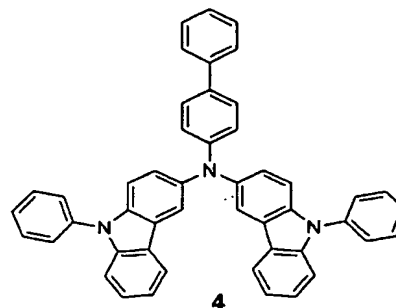
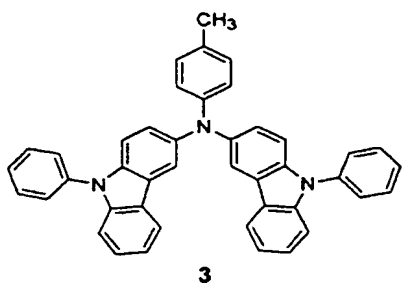
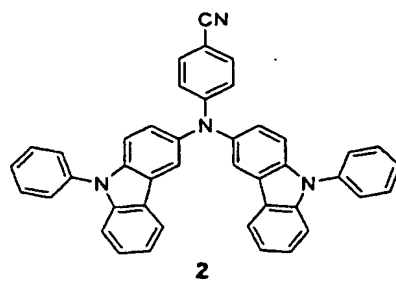
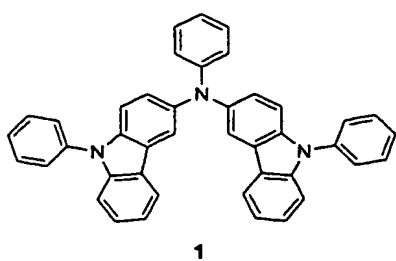
【0025】

本発明の一実施形態で使用する新規化合物は、構造中に剛直なカルバゾリル基を有するため、ガラス転移点や融点が高まる。したがって、電界発光時における有機層中、有機層間、または有機層と金属電極との間で発生するジュール熱に対する耐熱性、及び高温環境下での耐性が向上することとなる。そのため、カルバゾリル基を有する化合物を有機EL素子のHTLや発光材料、EMLのホスト材料として使用した場合、高い発光輝度を表し、且つ長時間発光させる時にも有利である。特に、本発明の一実施形態で使用する新規化合物は、分子内にこの硬いカルバゾリル基を2つ以上有するため、上記の効果を更に向上させることが可能である。また、このカルバゾリル基は、“Organic Luminescent Materials”(VCH, 1988)に記載されたように、一重項励起状態から三重項励起状態へのエネルギー転移を向上させる。そのため、この化合物を緑色、赤色燐光ドーバントの燐光ホストとして使用する場合、ホストから燐光ドーバント

へのエネルギー転移が円滑になされるようになり、高輝度、高効率の有機ＥＬ素子が得られる。上記の化学式１，２で表現される化合物は、発光材料及び正孔輸送材料としての機能を果たす。下記に本発明の一実施形態に係る新規化合物の代表的な構造（構造式１～構造式２４）を表すが、本発明がこれらの化合物に限定されるものではない。

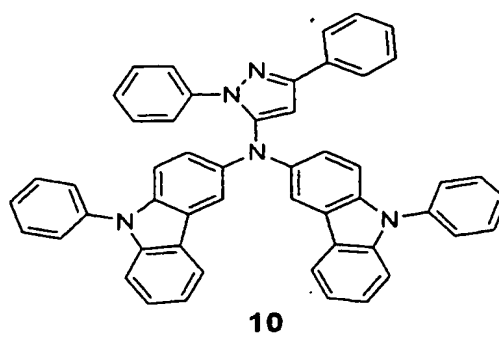
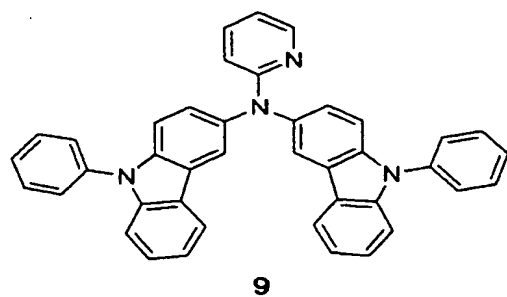
【 0 0 2 6 】

【化 8】

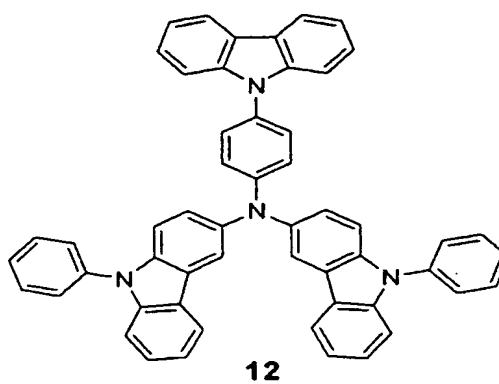
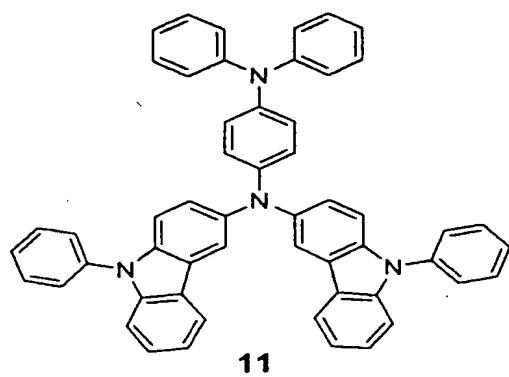


【 0 0 2 7 】

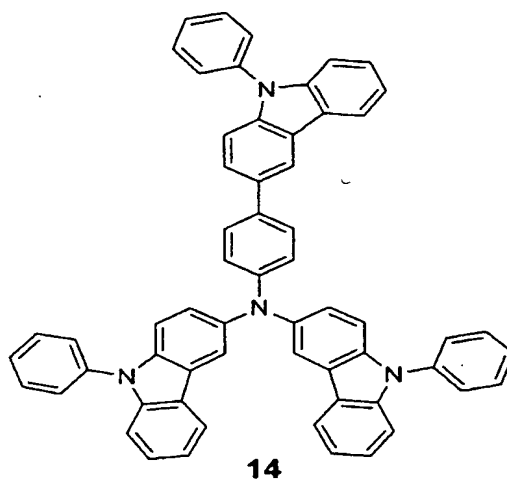
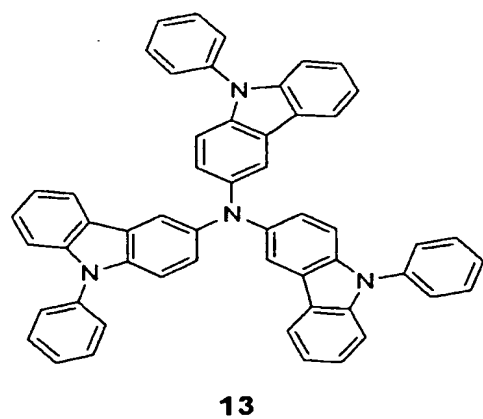
【化 9】



10



20

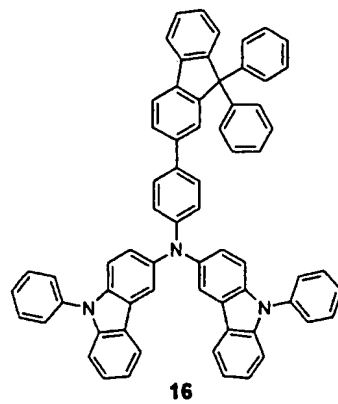
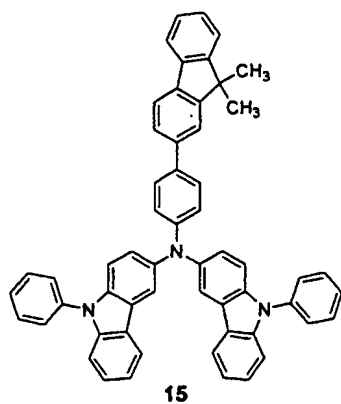


30

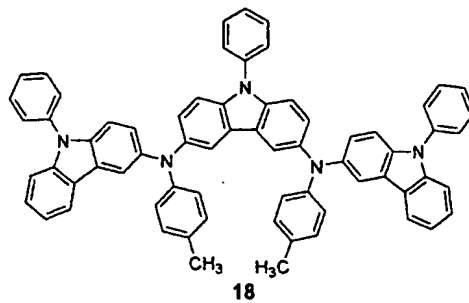
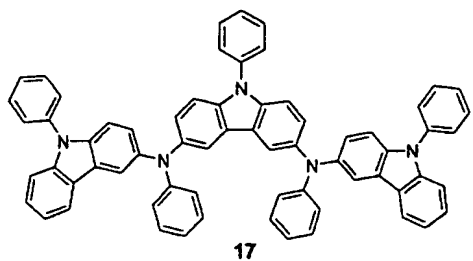
40

【 0 0 2 8 】

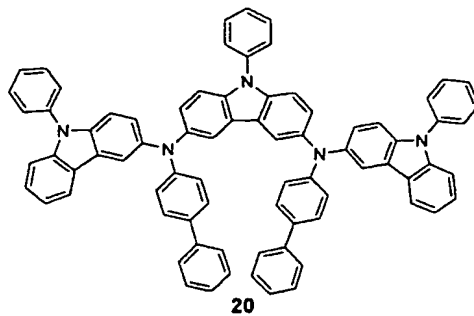
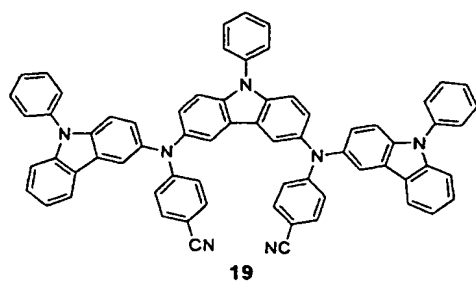
【化 1 0】



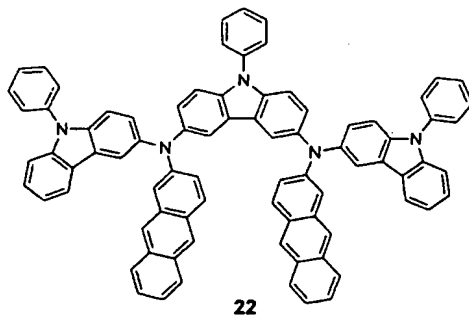
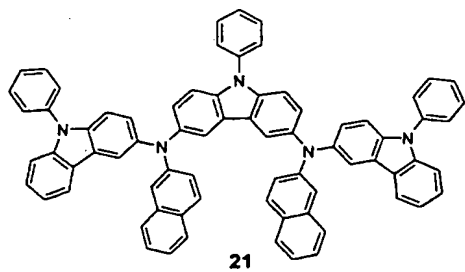
10



20



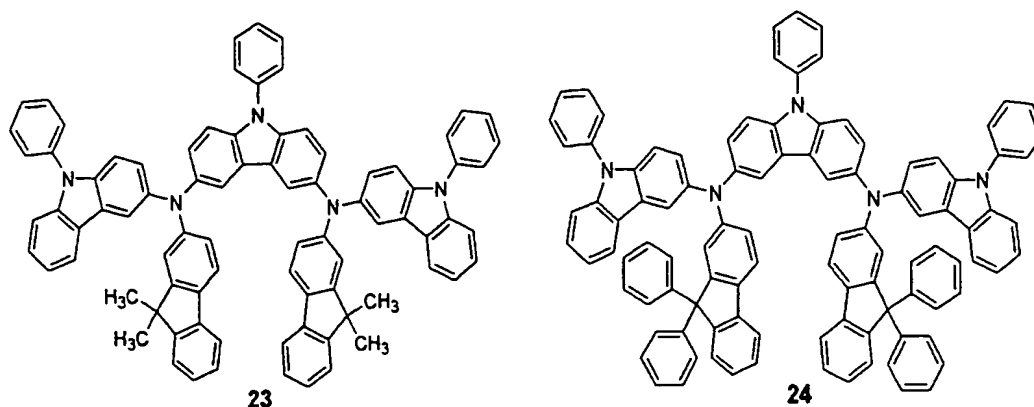
30



40

【 0 0 2 9 】

【化 1 1】



10

【 0 0 3 0 】

本発明の一実施形態において、一对の電極、及び上記電極間に形成されるEMLを有する単層または複数層から構成された有機膜を含み、上記有機膜は、化学式1で表示されるフェニルカルバゾール系化合物を含む有機EL素子が提供される。

【 0 0 3 1 】

以下、添付した図面を参照して本発明の一実施形態を詳細に説明する。

【 0 0 3 2 】

図1は、本発明の一実施形態に係る有機EL素子の構造を概略的に示した断面図である。まず、基板上部に大きい仕事関数を有するアノード電極用の物質を、蒸着法またはスパッタリング法により形成し、正極（アノード）として使用する。上記基板は、通常的な有機EL素子で使用する基板を使用するが、機械的強度、熱的安定性、透明性、表面平滑性、取扱容易性及び防水性に優れたガラス基板または透明プラスチック基板を用いることが好ましい。そして、アノード電極用の物質としては、透明で伝導性に優れたインジウムスズ酸化物（ITO）、インジウム亜鉛酸化物（IZO）、酸化スズ（SnO₂）、酸化亜鉛（ZnO）などを使用できる。

30

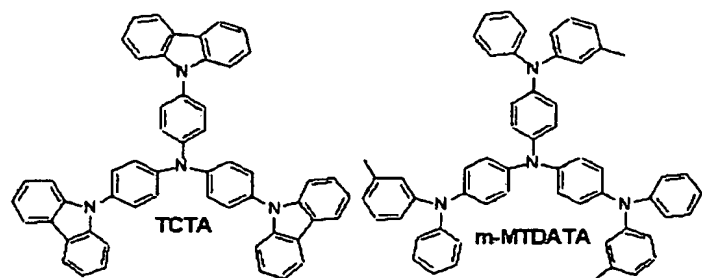
【 0 0 3 3 】

次いで、このアノード電極上部にHIL物質を真空蒸着法、スピンコーティング法、キャスト法、ラングミュア・プロジェクト（LB）法のような方法により形成できるが、均一な膜質が得られやすく、また、ピンホールが発生しにくいという点で、HILは真空蒸着法により形成されることが好ましい。真空蒸着法によりHILを形成する場合、その蒸着条件は、HILの材料として使用する化合物、目的とするHILの構造及び熱的特性などによって異なるが、一般的に、蒸着温度50℃～500℃、真空度10⁻³ Pa以下、蒸着速度0.001～10 nm/sec、膜厚は、一般的に1 nm～5 μmの範囲で適切に選択することが好ましい。上記のHIL物質は、特別に限定されるわけではなく、米国特許第4,356,429号明細書に開示された銅フタロシアニンなどのフタロシアニン化合物、または“Advanced Material, 6, p.677 (1994)”に記載されている下記のスターバースト型のアミン誘導体類であるTCCTA, m-MTDATA, m-MTDAPBなどを使用できる。

40

【 0 0 3 4 】

【化 1 2】



10

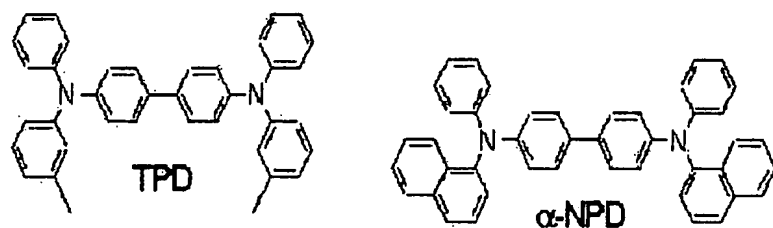
【 0 0 3 5 】

次いで、このH I Lの上部にH T L物質を、真空蒸着法、スピンコーティング法、キャスト法、LB法のような方法により形成できるが、均一な膜質が得られやすく、また、ピンホールが発生しにくいという点で、H T Lを真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法によりH T Lを形成する場合、その蒸着条件は、使用する化合物によって異なるが、一般的に、H I Lの形成とほぼ同じ条件の範囲内で選択される。H T L物質は、特別に制限されるわけではなく、本発明に係る有機発光化合物を使用するか、またはH T Lに使用されている公知のものから任意のものを選択して使用できる。例えば、N-フェニルカルバゾール、ポリビニルカルバゾールなどのカルバゾール誘導体、N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジ

20

【 0 0 3 6 】

【化 1 3】



30

【 0 0 3 7 】

次にこのH T L上部にE M L物質を、真空蒸着法、スピンコーティング法、キャスト法、LB法のような方法により形成できるが、均一な膜質が得られやすく、また、ピンホールが発生しにくいという点で、E M Lを真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法によりE M Lを形成する場合、その蒸着条件は、使用する化合物によって異なるが、一般的に、H I Lの形成とほぼ同じ条件の範囲内で選択される。E M L材料は、特別に制限されるわけではなく、本発明による化学式1の化合物を単独で、またはE M Lの青色、緑色及び赤色燐光ドーバントの燐光ホスト物質として使用でき、燐光ドーバントの含量を基準にして90質量部～99.9質量部を含み得る。上記化合物を発光ホストとして使用する時に共に使用されるドーバントに関して、蛍光ドーバントとしては、出光社製のI

40

50

D E 1 0 2 , I D E 1 0 5 などを使用できる。また、燐光ドーパントとしては、公知の物質である緑色燐光ドーパント I r (p p y) , , 青色燐光ドーパントである F₂ I r p i c , 赤色燐光ドーパントである U D C 社の R D 6 1 などが共蒸着 (ドーピング) される。ドーピング濃度は、特別に制限されるわけではないが、通常的に、ホスト物質に対し 0 . 0 1 質量 % ~ 1 5 質量 % のドーパントを使用する。上記 E M L の青色、緑色及び赤色蛍光ドーパントの蛍光ホスト物質として、上記化学式 1 の化合物を含んでもよく、上記 E M L の青色、緑色及び赤色の蛍光ドーパントの含量を基準にして 9 0 質量部 ~ 9 9 . 9 質量部を含みうる。

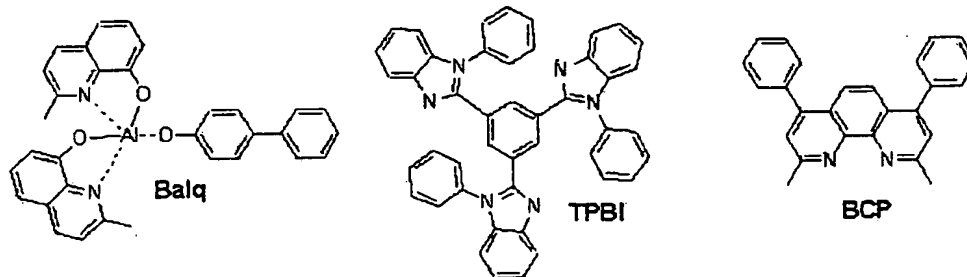
【 0 0 3 8 】

E M L に燐光ドーパントと共に使用する場合には、三重項励起子または正孔が E T L に 10 広がる現象を防止するために、正孔阻止層 (H B L : H o l e B l o c k i n g L a y e r) を更に真空蒸着法またはスピンコーティング法により積層させることが好ましい。その時、使用できる正孔阻止物質は、特別に制限されるわけではなく、正孔阻止材料として使用されている公知のものから任意のものを選択して利用できる。例えば、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体、または特開平 1 1 - 3 2 9 7 3 4 号公報に記載されている正孔阻止材料などが挙げられ、好ましくは、B a l q , T P B I , B C P などが使用されうる。

【 0 0 3 9 】

【 化 1 4 】

20



【 0 0 4 0 】

30

次いで、E T L が、真空蒸着法、またはスピンコーティング法、キャスト法などの方法で形成され、真空蒸着法により形成することが好ましい。この E T L の材料は、電子注入電極 (カソード) から注入された電子を安定的に輸送する機能を行うものであって、特別に制限されるわけではなく、キノリン誘導体、特に、トリス (8 - キノリノレート) アルミニウム (A l q₃) を使用できる。

【 0 0 4 1 】

また、E T L の上部に負極から電子の注入を容易にする機能を有する物質である電 E I L が積層されてもよく、それは特別に材料を制限しない。E I L としては、L i F , N a C l , C s F , L i₂ O , B a O などの物質を利用できる。上記 H B L , E T L , E I L の蒸着条件は、使用する化合物によって異なるが、一般的に、H I L の形成とほぼ同じ条件の範囲内で選択される。 40

【 0 0 4 2 】

最後に、E I L の上部にカソード形成用の金属を真空蒸着法やスパッタリング法などの方法により形成し、負極 (カソード) として使用する。上記カソード形成用の金属としては、低い仕事関数を有する金属、合金、電気伝導性化合物及びそれらの混合物を使用できる。具体的な例としては、リチウム (L i) , マグネシウム (M g) , アルミニウム (A l) , アルミニウム - リチウム (A l - L i) , カルシウム (C a) , マグネシウム - インジウム (M g - I n) , マグネシウム - 銀 (M g - A g) 等が挙げられる。また、前面発光素子を得るために、I T O , I Z O を使用した透過型カソードを使用してもよい。

【 0 0 4 3 】

50

本発明の一実施形態に係る有機EL素子は、図1に示されたアノード、HIL、HTL、EML、ETL、EIL、カソード構造の有機EL素子だけでなく、多様な構造の有機EL素子の構造が可能であり、必要に応じて一層または2層の中間層を更に形成できる。HIL、EIL、HBL等は、必ずしも必要なものではないが、それらの層を形成することで発光効率を向上させることが可能である。

【0044】

以下、本発明の分子内に2つ以上のフェニルカルバゾール誘導体を側鎖として有する有機発光化合物の代表例である構造式2（上記構造式1～構造式24のうちの構造式2）の好ましい合成例及び実施例を具体的に例示するが、本発明が下記の実施例に限定されるものではない。上記化学式1で表示されるフェニルカルバゾール系化合物は、発光特性及び正孔伝達特性に優れた発光材料であって、青色発光材料、緑色、赤色燐光及び蛍光ホスト材料として有効であり、正孔輸送材料としても使用できる。

10

<実施例>

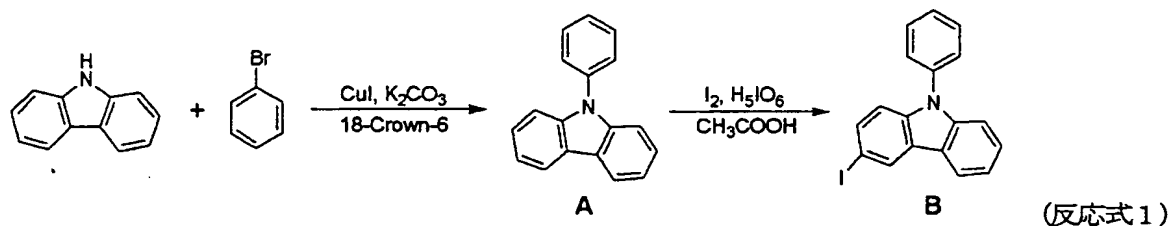
【0045】

（構造式2の合成例）

下記化学反応式1及び反応式2の反応経路を経て、構造式2を合成した。

【0046】

【化15】



20

【0047】

中間体Aの合成

30

カルバゾール 3.344 g (20 mmol) を DMPU 40 ml に入れた後、ここに CuI 0.761 g (4 mmol)、K₂CO₃ 11.057 g (80 mmol)、18-Crown-6 0.1 g (4 mmol) を加えた。その後、170℃で20時間攪拌した後、常温に冷却し、溶媒を減圧蒸留して除去し、ジクロロメタン 100 ml を加えて溶解させた後、水を加えて数回洗浄した。洗浄されたジクロロメタン層を硫酸マグネシウムで乾燥させた後、減圧乾燥させて粗生成物を得て、シリカゲル管クロマトグラフィで分離精製し、ヘキサンで再結晶して、固体である中間体A 3.28 g (収率67%)を得た。

【0048】

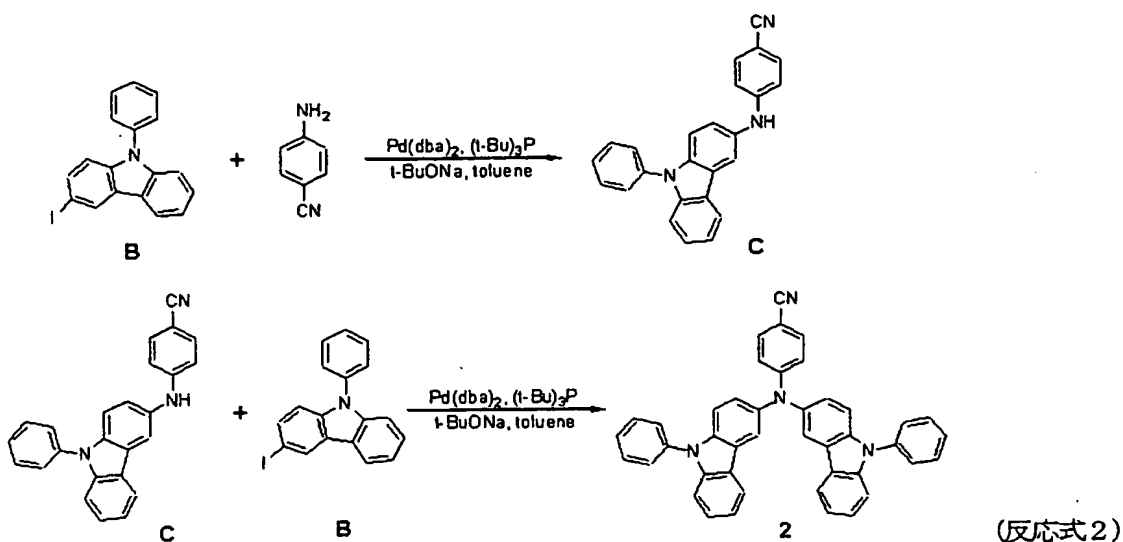
中間体Bの合成

40

中間体Aの 2.433 g (10 mmol) を80%酢酸 100 ml に入れた後、ここにヨード (I₂) 1.357 g (5.35 mmol) と、オルト-過ヨウ素酸 (H₅IO₆) 0.333 g (1.46 mmol) を固体状態で加えた後、80℃の窒素雰囲気下で2時間攪拌した。反応終了後、エチルエーテル (50 ml) で3回抽出した。集められた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を蒸発させて得られた残留物を、シリカゲル管クロマトグラフィで分離精製して、中間体B 3.23 g (収率87%)を得た。

【0049】

【化 16】



10

20

【 0 0 5 0 】

中間体 C の合成

中間体 B の 0.316 g (0.856 mmol) と、4-アミノベンゾニトリル 0.142 g (1.2 mmol) とをトルエン 5 ml に溶解させた後、ここに *t*-BuONa を 0.144 g (1.5 mmol)、Pd(dba)₂ を 0.018 g (0.02 mmol)、(*t*-Bu)₃P を 0.004 ~ 0.006 g (0.02 ~ 0.03 mmol) 加えて、80℃で 5 時間攪拌した。反応液をエチルエーテル 20 ml で 3 回抽出した。集められた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を蒸発して得られた残留物をシリカゲル管クロマトグラフィで分離精製して、中間体 C を 0.218 g (収率 71%) 得た。

【 0 0 5 1 】

構造式 2 の合成

本発明の実施例で合成する構造式 2 は、「発明の詳細な説明」及び「特許請求の範囲」における化学式 5 に対応する。

【 0 0 5 2 】

中間体 C の 0.221 g (0.614 mmol) と、中間体 B の 0.332 g (0.9 mmol) とをトルエン 10 ml に溶解させた後、ここに *t*-BuONa を 0.144 g (1.5 mmol)、Pd(dba)₂ を 0.018 g (0.02 mmol)、(*t*-Bu)₃P を 0.004 ~ 0.006 g (0.02 ~ 0.03 mmol) 加えて、90℃で 6 時間攪拌した。反応液をエチルエーテル 30 ml で 3 回抽出した。集められた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を蒸発して得られた残留物をシリカゲル管クロマトグラフィで分離精製して、構造式 2 を 0.236 g (収率 64%) 得た。構造を ¹H-NMR で確認した：
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) 8.05 (d, 2H), 8.03 (dd, 2H), 7.58 (m, 8H), 7.47 (m, 2H), 7.39 (m, 8H), 7.33 (dd, 2H), 7.24 (m, 2H), 6.94 (d, 2H)。

【 0 0 5 3 】

(実施例 1)

アノードは、コーニング 15 Ω/cm² (120 nm) ITO ガラス基板を 50 mm × 50 mm × 0.7 mm のサイズに切って、イソプロピルアルコールと純水の中でそれぞれ 5 分間超音波洗浄した後、30 分間紫外線を照射し、オゾンに露出させて洗浄して、真空蒸着装置にこのガラス基板を設置した。上記基板の上部に、まず、HIL として IDE 4

30

40

50

06を真空蒸着して60nmの厚さに形成した。次いで、正孔輸送化合物として4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(以下、NPB)を30nmの厚さに真空蒸着してHTLを形成した。HTLを形成した後、このHTLの上部に構造式2を燐光ホストとして、公知の緑色燐光ドーパントであるIr(ppy)₃を質量比93:7で同時蒸着して、30nmの厚さにEMLを形成した。次いで、HBLとしてBa1qを5nmの厚さに蒸着し、次いで、ETLとしてAlq₃を30nmの厚さに蒸着した後、このETLの上部に、EILとしてハロゲン化アルカリ金属であるLiFを1nmの厚さに蒸着し、Alを300nm(負極)の厚さに真空蒸着してLiF/Al電極を形成することで、図1に示されたような有機EL素子を製造した。

【0054】

10

この素子は、直流電圧6Vで、電流密度20.09mA/cm²、発光輝度1075cd/m²の高輝度を表し、色座標は(0.30, 0.60)であり、発光効率は、5.35cd/Aであった。

【0055】

(実施例2)

HTLの上部に構造式2を燐光ホストとして、公知の赤色燐光ドーパントであるUDC社のRD61を質量比90:10として同時蒸着したことを除いては、実施例1と同じく実施した。

【0056】

この素子は、直流電圧6Vで、電流密度30.00mA/cm²、発光輝度2011cd/m²の高輝度を表し、色座標は、(0.62, 0.38)であり、発光効率は、6.70cd/Aであった。

20

【0057】

(実施例3)

HTLの上部に構造式2を燐光ホストとして、三星SDIで自社開発した青色燐光ドーパントであるSDI BD 2.35Mを質量比93:7として同時蒸着したことを除いては、実施例1と同じように実施した。

【0058】

この素子は、直流電圧6Vで、電流密度32.32mA/cm²、発光輝度400cd/m²の輝度値を表し、色座標は、図6に示されたように、(0.16, 0.18)の優れた青色を表した。

30

【0059】

(比較例1)

有機EMLを形成する燐光ホスト構造式2の代りに、公知の物質であるCBPを使用して、緑色燐光ドーパントであるIr(ppy)₃と質量比93:7の割合で同時蒸着したことを除いては、実施例1と同じ方法で有機EL素子を製作した。この素子は、直流電圧6Vで、電流密度4.30mA/cm²、発光輝度965.2cd/m²の輝度を表し、色座標は、(0.30, 0.60)と同じであり、発光効率は、22.4cd/Aであった。

【0060】

本実施形態に係る構造式2を緑色燐光ホストとして使用した結果、電荷の輸送能力が非常に向上することにより、ターンオン電圧が1V低くなり、同じ駆動電圧で電流密度値が非常に上昇し、それにより、輝度値が向上したことが確認できた。同じ駆動電圧下での電流密度値及び輝度値の比較結果を図2及び図3に表した。

40

【0061】

(比較例2)

有機EMLを形成する燐光ホスト構造式2の代りに、よく知られた公知の物質であるCBPを使用して、赤色燐光ドーパントであるRD 61と質量比90:10の割合で同時蒸着したことを除いては、実施例2と同じ方法で有機EL素子を製造した。この素子は、直流電圧6Vで、電流密度13.53mA/cm²、発光輝度1299cd/m²を表し、色座標は、(0.62, 0.38)と実施例2と同じであり、発光効率は、9.60cd

50

／ A であった。

【 0 0 6 2 】

本実施形態による構造式 2 を赤色燐光ホストとして使用した結果、電荷の輸送能力が非常に向上することにより、ターンオン電圧が 0.5 V 低くなり、同じ駆動電圧で電流密度値が非常に上昇し、それにより、輝度値が向上したことが確認できた。同じ駆動電圧下での電流密度及び輝度値の比較結果を図 4 及び図 5 に表した。

【 0 0 6 3 】

上記のように、本発明の一実施形態に係る化合物は、優れた電気的特性及び輸送能力に基づいて、赤色、緑色、青色、白色などのあらゆるカラーの蛍光及び燐光ドーパントに適したホスト物質及び輸送物質として使用され、低電圧駆動が可能な、高効率、高輝度、長寿命の有機 EL 素子を提供できる。 10

【 0 0 6 4 】

以上、添付図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明はかかる例に限定されないことは言うまでもない。当業者であれば、特許請求の範囲に記載された範疇内において、各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかであり、それらについても当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 6 5 】

本発明は、有機電界発光素子に関連した技術分野に好適に適用され得る。

【図面の簡単な説明】

20

【 0 0 6 6 】

【図 1】本発明の一実施形態に係る有機 EL 素子の構造の概略図である。

【図 2】本発明の一実施形態に係る化合物をホストとして使用し、緑色のドーパントを使用した時の同一駆動電圧下での電流密度値の比較結果を示したグラフ図である。

【図 3】本発明の一実施形態に係る化合物をホストとして使用し、緑色のドーパントを使用した時の同一駆動電圧下での輝度の比較結果を示したグラフ図である。

【図 4】本発明の一実施形態に係る化合物をホストとして使用し、赤色のドーパントを使用した時の同一駆動電圧下での電流密度値の比較結果を示したグラフ図である。

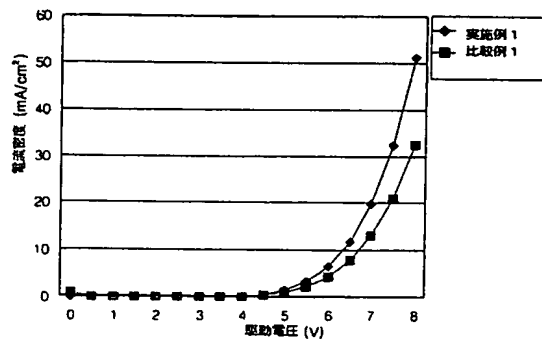
【図 5】本発明の一実施形態に係る化合物をホストとして使用し、赤色のドーパントを使用した時の同一駆動電圧下での輝度の比較結果を示したグラフ図である。 30

【図 6】本発明の一実施形態に係るホスト物質を使用した時、青色部分での優れた吸光度を示したグラフ図である。

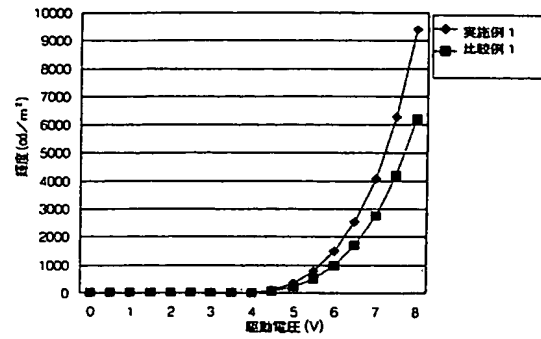
【 図 1 】

カソード
EIL
ETL
HBL
EML
HTL
HIL
アノード
基板

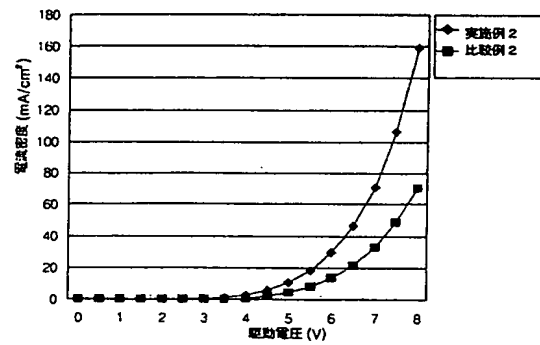
【 図 2 】



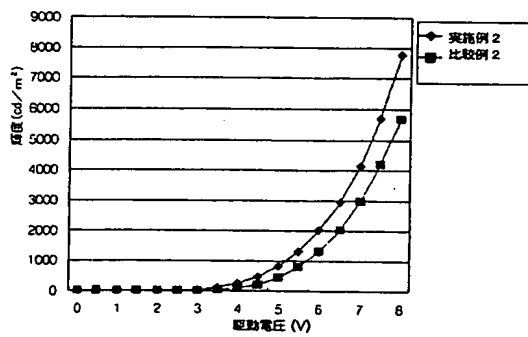
【 図 3 】



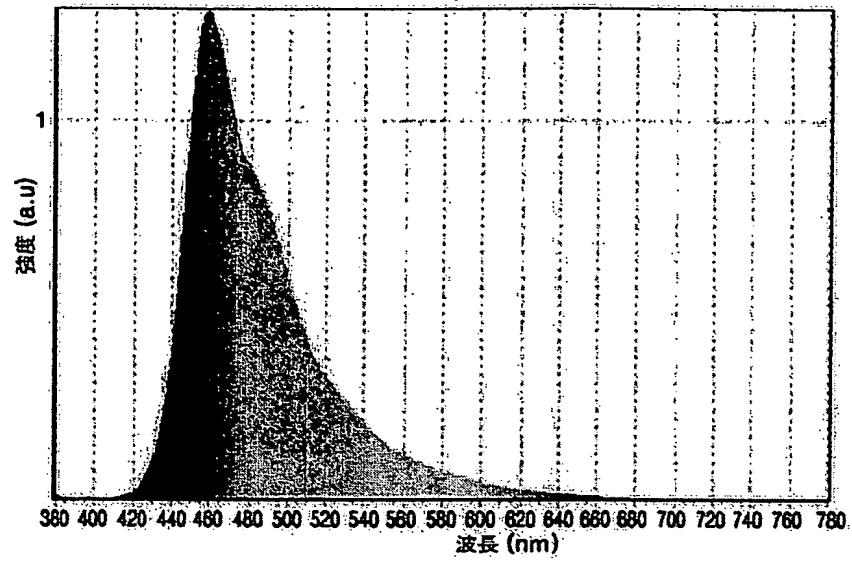
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.

F I

テーマコード (参考)

H 0 5 B 33/22

D

(72) 発明者 金 榮國

大韓民国京畿道水原市靈通区シン洞 5 7 5 番地 三星エスディアイ株式会社内

(72) 発明者 ヤン スンガク

大韓民国京畿道水原市靈通区シン洞 5 7 5 番地 三星エスディアイ株式会社内

(72) 発明者 キム ヒヨン

大韓民国京畿道水原市靈通区シン洞 5 7 5 番地 三星エスディアイ株式会社内

(72) 発明者 李 昌浩

大韓民国京畿道水原市靈通区シン洞 5 7 5 番地 三星エスディアイ株式会社内

F ターム (参考) 3K007 AB12 AB14 DB03 FA01

4C063 AA03 BB09 CC12 CC22 DD08 EE10

4C204 CB25 DB01 EB01 FB08 GB32